

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005776

International filing date: 28 March 2005 (28.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-096586
Filing date: 29 March 2004 (29.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 9 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 9 6 5 8 6

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 4 - 0 9 6 5 8 6
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): T D K 株式会社

2 0 0 5 年 4 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 99P07249
【提出日】 平成16年 3月 29日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01F 1/00
C23C 14/00
C23C 14/34
H01F 41/22

【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K株式会社内
【氏名】 森 匡見

【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K株式会社内
【氏名】 田中 美知

【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K株式会社内
【氏名】 坂本 健

【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K株式会社内
【氏名】 三輪 将史

【特許出願人】
【識別番号】 000003067
【氏名又は名称】 T D K株式会社

【代理人】
【識別番号】 100088155
【弁理士】
【氏名又は名称】 長谷川 芳樹

【選任した代理人】
【識別番号】 100092657
【弁理士】
【氏名又は名称】 寺崎 史朗

【選任した代理人】
【識別番号】 100108213
【弁理士】
【氏名又は名称】 阿部 豊隆

【選任した代理人】
【識別番号】 100124062
【弁理士】
【氏名又は名称】 三上 敬史

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 014708
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

希土類元素を含みかつ多結晶質の磁石素体を用意し、前記磁石素体の表層を非晶質化する非晶質化工程を備える希土類磁石の製造方法。

【請求項 2】

前記非晶質化工程では、前記磁石素体の表層に衝撃を与えて前記磁石素体の表層を非晶質化する請求項 1 に記載の希土類磁石の製造方法。

【請求項 3】

前記非晶質化工程では、粒子群を前記磁石素体の表層に衝突させる請求項 2 に記載の希土類磁石の製造方法。

【請求項 4】

前記非晶質化工程では、前記磁石素体の表面から深さ $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ までの部分を非晶質化する請求項 1 ～ 3 の何れかに記載の希土類磁石。

【請求項 5】

前記非晶質化工程の後に、前記非晶質化された層の表層を化成処理して不動態化層を形成する化成処理工程をさらに備える請求項 1 ～ 4 の何れかに記載の希土類磁石の製造方法。

【請求項 6】

前記化成処理工程では、前記非晶質層の表層に硝酸、燐酸亜鉛水溶液、酸素プラズマ、及びオゾンの内少なくとも一つを接触させる請求項 5 に記載の希土類磁石の製造方法。

【請求項 7】

希土類元素を含みかつ多結晶質の磁石素体と、
前記磁石素体上に形成された非晶質層と、を備え、
前記非晶質層は前記磁石素体を構成する元素を全て含む希土類磁石。

【請求項 8】

前記磁石素体及び前記非晶質層において、前記磁石素体を構成する元素の組成比は同一である請求項 7 に記載の希土類磁石。

【請求項 9】

希土類元素を含みかつ多結晶質の磁石素体と、
前記磁石素体上に形成された非晶質層と、を備え、
前記非晶質層は前記磁石素体を非晶質化したものである希土類磁石。

【請求項 10】

前記非晶質層は $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ の厚みを有する請求項 7 ～ 9 の何れかに記載の希土類磁石。

【請求項 11】

前記非晶質層上に、前記非晶質層を化成処理して不動態化した不動態化層をさらに備える請求項 7 ～ 10 の何れか一項に記載の希土類磁石。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 希土類磁石の製造方法及び希土類磁石

【技術分野】

【0001】

本発明は、希土類磁石の製造方法及び希土類磁石に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来より、高エネルギー積を示す永久磁石として、Nd等の希土類元素を含む希土類磁石が知られている。この種の希土類磁石は、主成分として比較的容易に酸化される希土類元素を含有するため、その耐食性が比較的低い。従って、これに起因して、製造時及び使用時に磁石としての性能が劣化することや、製造された磁石の信頼性が比較的低いこと等の課題があった。そして、このような希土類磁石の耐食性を改善することを目的として、磁石素体の表面に保護層を形成する提案がなされている。

【0003】

例えば特許文献1では、酸素分圧が $10^{-6} \sim 1$ Torrであるアルゴン、窒素又は低真空雰囲気において、熱処理温度 $200 \sim 1100^{\circ}\text{C}$ で10分～10時間の表面酸化処理を磁石素体に施し、磁石素体の表層を保護層としての磁石素体材料の低級酸化膜とする方法が提案されている。

【0004】

また、特許文献2には、磁石素体の表面に、 $5 \sim 25 \mu\text{m}$ 程度の樹脂製の保護層を形成する方法が開示されている。

【特許文献1】 特開2002-57052号公報

【特許文献2】 特開昭60-63901号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、本発明者らが詳細に検討を行ったところ、従来の保護層を有する希土類磁石には以下のような課題があることが判明した。

【0006】

すなわち、熱処理により磁石素体材料の表層を保護層としての酸化膜とした希土類磁石は、製造時に磁石素体が高温に曝されるために磁石素体における磁束等の磁気特性が劣化してしまう場合が多い。

【0007】

一方、樹脂等の保護層を磁石素体の表面に形成した希土類磁石は、磁石素体と保護層との間で熱膨張率等の物性の差が大きいため、保護層と磁石素体との密着性が十分でなく、保護層にクラックが生じたり保護層が剥がれやすくなったりする。このため、耐食性が不十分となる場合が多い。

【0008】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、十分に優れた磁気特性を有し、かつ、耐食性が十分に優れた希土類磁石の製造方法及び希土類磁石を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明に係る希土類磁石の製造方法は、希土類元素を含みかつ多結晶質の磁石素体を用意し、この磁石素体の表層を非晶質化する非晶質化工程を備える。

【0010】

ここで、多結晶質とは、原子が規則正しく配列した単結晶粒を多数集合してなる固体構造をいい、非晶質とは、原子が不規則に配列した固体構造をいう。

【0011】

一般に、希土類磁石は、希土類元素を含む結晶性の主相と、主相間に介在する希土類元

素を含む粒界相と、を少なくとも含む多結晶質構造をとる。そして、粒界相には格子欠陥が多数含まれるため、この粒界相に対して酸素等の腐食成分が極めて拡散しやすい。また、希土類元素は元来酸素等の腐食成分によって腐食されやすい元素である。したがって、希土類磁石の表層に多結晶質の部分が露出していると、この粒界相に沿って腐食が進み、主相の結晶粒が脱落してしまう。

【0012】

ところが、本発明によれば、このような多結晶質の磁石素体の表層を非晶質化することにより、多結晶質の磁石素体上に、この磁石素体を覆う非晶質層を配した希土類磁石が形成される。この非晶質層には多結晶質のような原子の規則的な配列構造がほとんど無く、原子が不規則に配列している。従って、非晶質層には多結晶質における粒界相のように腐食物質が選択的に拡散しやすい部分が存在しにくく、この非晶質層には酸素等の腐食成分が拡散しにくい。これにより、この非晶質層は、多結晶質の磁石素体を酸素等の腐食成分から保護する保護層として機能する。

【0013】

さらに、この非晶質層は、磁石素体を非晶質化したものであるため、磁石素体と非晶質層とは熱膨張率等の物性が互いに極めて近いものとなる。従って、非晶質層と磁石素体との密着性が良好となり、非晶質層にクラックが発生したり、非晶質層が磁石素体から剥がれたりし難くなる。これにより、希土類磁石は十分な耐食性を発揮することとなる。また、非晶質層のクラックの発生や剥がれが起こりにくいので、希土類磁石からのパーティクル等のコンタミ成分の発生が極めて少なくなり、好ましい。

【0014】

加えて、このような磁石素体の非晶質化は、磁石素体の表層に衝撃を与えることや、磁石素体の表層に原子ビーム、分子ビーム、イオンビーム、電子線等を照射すること等によって行えるので、磁石素体を高温にさらさずにすむ。したがって、製造時に磁石素体の磁束等の磁気特性がほとんど劣化せず、十分に優れた磁気特性を発揮しうる。

【0015】

ここで、非晶質化工程では、磁石素体の表層に衝撃を与えて磁石素体の表層を非晶質化することが好ましい。

【0016】

これによれば、容易に磁石素体の表層を非晶質化できる。また、原子ビーム、分子ビーム、イオンビーム、電子線等を照射して非晶質化するのに比して緻密な非晶質層を形成でき、非晶質層自体の腐食を十分に抑制できる。

【0017】

ここで、衝撃を与えることにより磁石素体が非晶質化する理由としては、例えば、機械的な衝撃を受けることにより磁石素体の表層に圧縮応力や剪断応力が加わって塑性変形が起こり、これによって、原子の規則的構造が乱れて非晶質化するものと考えられる。

【0018】

ここで、より具体的には、粒子群を磁石素体の表層に衝突させる、いわゆるブラスト、または、ショットピーニングといわれる方法を用いて磁石素体の表層に衝撃を与えることが好ましい。

【0019】

これによれば、磁石素体の表層に適度な衝撃を繰り返し与えることが容易である。特に、球状粒子群を用いると、磁石素体の表層の摩耗等を十分に抑制しつつ衝撃を与えられるので、きわめて効率よく非晶質化ができる。

【0020】

粒子の材料としては、例えば、 SiO_2 、 SiC 、 Al_2O_3 等のセラミック材料が挙げられる。また、粒子の材料としてスチールショット等の金属材料を用いることもできる。

【0021】

また、非晶質化工程では、磁石素体の表面から深さ0.1～20 μm までの部分を非晶

質化すると好ましい。表面からの深さが0.2 μm 未満の部分のみを非晶質化しても、耐食性が十分発揮しにくくなる傾向がある。一方、表面からの20 μm 超の深さの部分までを非晶質化しても耐食性はそれ以上向上せず、非晶質化に要するコストが高くなって効率的でなくなる傾向がある。

【0022】

ところで、このようにして形成した非晶質層によって、希土類磁石の磁石素体を十分に保護することができるが、非晶質層の組成によっては非晶質層自体が若干腐食する場合がある。

【0023】

そこで、非晶質化工程の後に、非晶質層の表層を化成処理して不動態化層を形成する化成処理工程をさらに備えることが好ましい。

【0024】

この場合には、不動態化層によって非晶質層自体の腐食もさらに低減され、希土類磁石の耐食性のさらなる向上が可能となる。

【0025】

化成処理として、具体的には、非晶質層の表層に硝酸、燐酸亜鉛水溶液、酸素プラズマ、及びオゾンの内少なくとも一つを接触させることが挙げられる。

【0026】

本発明の希土類磁石は、希土類元素を含みかつ多結晶質の磁石素体と、この磁石素体の表面を覆う非晶質層と、を備え、非晶質層は磁石素体を構成する元素を全て含む。

【0027】

本発明によれば、非晶質層には粒界相がほとんど存在せず、この非晶質層は、前述のように磁石素体を酸素等の腐食成分から保護する保護層として機能する。また、この非晶質層は、磁石素体の構成元素をすべて含んでいる。したがって、磁石素体と非晶質層との物性が互いに近いものとなり、非晶質層と磁石素体との密着性が良好となり、十分な耐食性を発揮する。

【0028】

また、このような構成の希土類磁石は、上述の製造方法によって磁石素体を高温にさらすことなく容易に製造することができる。したがって、磁気特性の十分に高い希土類磁石を実現できる。

【0029】

ここで、磁石素体及び非晶質層において、磁石素体を構成する元素の組成比は同一であることが好ましい。この場合には、非晶質層と磁石素体との物性がより近くなるので磁石素体と非晶質層との密着性をより向上できる。ここでは、例えば、磁石素体の表層に衝撃を与えることによりこのような非晶質層を形成できる。

【0030】

本発明に係る希土類磁石を別の観点から表現すると、本発明に係る希土類磁石は、希土類元素を含みかつ多結晶質の磁石素体と、磁石素体上に形成された非晶質層と、を備え、非晶質層はこの磁石素体を非晶質化したものである。

【0031】

このような希土類磁石は上述の希土類磁石と同様の作用効果を奏する。

【0032】

上述の何れの希土類磁石においても、非晶質層は0.1～20 μm の厚みを有することが好ましい。非晶質層の厚みが0.1 μm よりも薄いと、耐食性を十分発揮しにくくなる傾向がある。一方、20 μm よりも厚い非晶質層を形成しても耐食性はそれ以上向上せず、非晶質層の形成に要するコストが高くなって効率的でなくなる傾向がある。

【0033】

ここで、非晶質層上に、この非晶質層を化成処理してなる不動態化層をさらに有することが好ましい。この場合には、不動態化層によって、非晶質層自体の腐食もさらに低減されて希土類磁石の耐食性のさらなる向上が可能となる。

【0034】

このような希土類磁石における磁石素体としては、例えば、希土類元素、鉄、及び、ホウ素を含む磁石素体を用いることができる。この磁石素体は、磁気特性が極めて高いことで知られるが、本発明に係る希土類磁石にこの種の磁石素体を用いることによって、高い磁気特性を有しかつ高い耐食性を有する希土類磁石を得ることができる。

【発明の効果】

【0035】

本発明によれば、十分に優れた磁気特性及び耐食性を有する希土類磁石の製造方法及び希土類磁石を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0036】

以下、必要に応じて図面を参照しつつ、本発明の好適な実施形態について詳細に説明した、上下左右等の位置関係は、特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づくものとする。更に、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

【0037】

（第一実施形態）

まず本発明の第一実施形態に係る希土類磁石100の製造方法及び希土類磁石100について説明する。

【0038】

（磁石素体の用意）

まず、図1（a）に示すように、希土類元素を含みかつ多結晶質の磁石素体10を用意する。

【0039】

磁石素体10は、希土類元素R、鉄（Fe）及びホウ素（B）を含有する磁石である。希土類元素Rは1種以上の希土類元素を示すものであり、具体的には、長周期型周期表の3族に属するスカンジウム（Sc）、イットリウム（Y）及びランタノイドからなる群より選ばれる1種以上の元素を示す。ここで、ランタノイドは、ランタン（La）、セリウム（Ce）、プラセオジウム（Pr）、ネオジウム（Nd）、サマリウム（Sm）、ユウロピウム（Eu）、ガドリニウム（Gd）、テルビウム（Tb）、ジスプロシウム（Dy）、ホルミウム（Ho）、エルビウム（Er）、ツリウム（Tm）、イッテルビウム（Yb）及びルテチウム（Lu）を指す。

【0040】

希土類元素Rとしては、上述したもののうち、Nd、Pr、Ho、Tbのうち1種以上の元素を含むと好ましく、さらに、La、Sm、Ce、Gd、Er、Eu、Tm、Yb、Yのうち1種以上の元素を含んでも好ましい。

【0041】

磁石素体10中の希土類元素Rの含有割合は、磁石素体10を構成する全原子の量に対して、8～40原子%であると好ましい。希土類元素Rの含有割合が8原子%未満では、結晶構造が α -鉄と同一構造の立方晶組織となるため、高い保磁力（ iH_c ）を有する希土類磁石100が得られない傾向にある。また、希土類元素Rの含有割合が40原子%を超えると、Rリッチな非磁性相が多くなり、希土類磁石100の残留磁束密度（ B_r ）が低下する傾向にある。

【0042】

磁石素体10中のFeの含有割合は、磁石素体10を構成する全原子の量に対して、42～90原子%であると好ましい。Feの含有割合が42原子%未満であると希土類磁石100の B_r が低下する傾向にあり、90原子%を超えると希土類磁石100の iH_c が低下する傾向にある。

【0043】

磁石素体10中のBの含有割合は、磁石素体10を構成する全原子の量に対して、2～28原子%であると好ましい。Bの含有割合が2原子%未満であると結晶構造が菱面体組

織となるため、希土類磁石 1 0 0 の $i H c$ が不十分となる傾向にあり、2 8 原子%を超えると B リッチな非磁性相が多くなるため、希土類磁石 1 0 0 の B r が低下する傾向にある。

【0 0 4 4】

また、F e の一部をコバルト (C o) で置換して磁石素体 1 0 を構成してもよい。このような構成にすることにより、希土類磁石 1 0 0 の磁気特性を損なうことなく温度特性を改善できる傾向にある。この場合、置換後の F e と C o の含有割合は、原子基準で $C o / (F e + C o)$ が 0 . 5 以下であると好ましい。これよりも C o の置換量が多いと希土類磁石 1 0 0 の磁気特性が低下してしまう傾向にある。

【0 0 4 5】

さらに、B の一部を炭素 (C)、リン (P)、硫黄 (S) 及び銅 (C u) からなる群より選ばれる 1 種以上の元素で置換して磁石素体 1 0 を構成してもよい。かかる構成にすることにより、希土類磁石 1 0 0 の生産性が向上し、その生産コストを削減できる傾向にある。この場合、これら C、P、S 及び／若しくは C u の含有量は、磁石素体 1 0 を構成する全原子の量に対して 4 原子%以下であると好ましい。C、P、S 及び／若しくは C u の含有量が 4 原子%よりも多いと、希土類磁石 1 0 0 の磁気特性が劣化する傾向にある。

【0 0 4 6】

また、希土類磁石 1 0 0 の保磁力の向上、生産性の向上及び低コスト化の観点から、アルミニウム (A l)、チタン (T i)、バナジウム (V)、クロム (C r)、マンガン (M n)、ビスマス (B i)、ニオブ (N b)、タンタル (T a)、モリブデン (M o)、タングステン (W)、アンチモン (S b)、ゲルマニウム (G e)、スズ (S n)、ジルコニウム (Z r)、ニッケル (N i)、ケイ素 (S i)、ガリウム (G a)、銅 (C u) 及び／又はハフニウム (H f) 等のうちの 1 種以上の元素を添加して、磁石素体 1 0 を構成してもよい。この場合、上記元素の添加量は磁石素体 1 0 を構成する全原子の量に対して 1 0 原子%以下とすると好ましい。これらの元素の添加量が 1 0 原子%を超えると希土類磁石 1 0 0 の磁気特性が低下する傾向にある。

【0 0 4 7】

磁石素体 1 0 中には、不可避的不純物として、酸素 (O)、窒素 (N)、炭素 (C) 及び／又はカルシウム (C a) 等が、磁石素体 1 0 を構成する全原子の量に対して 3 原子%以下の範囲内で含有されているもよい。

【0 0 4 8】

磁石素体 1 0 の I b 部分の拡大図を図 1 (b) に示す。磁石素体 1 0 は、実質的に正方晶系の結晶構造を有する主結晶相 5 0 と、これらの主結晶相 5 0 間に介在し希土類元素を多く含む粒界相 7 0 と、粒界相 7 0 内に形成されたホウ素を比較的多く含む結晶性のホウ素リッチ結晶相 6 0 と、を含有しており、多結晶質の構造をとる。磁性相である主結晶相 5 0 の粒径は 1 ~ 1 0 0 μm 程度であると好ましい。ホウ素リッチ結晶相 6 0 及び粒界相 7 0 は非磁性相である。これらホウ素リッチ結晶相 6 0 及び粒界相 7 0 は、磁石素体 1 0 中に通常、0 . 5 体積% ~ 5 0 体積%程度含有されている。そして、このような多結晶の構造が磁石素体 1 0 の表面 1 0 s に露出している。

【0 0 4 9】

このような磁石素体 1 0 は、例えば以下に述べるような焼結法により製造できる。まず、前述した元素を含有する所望の組成物を鑄造し、インゴットを得る。続いて、得られたインゴットを、スタンプミル等を用いて粒径 1 0 ~ 1 0 0 μm 程度に粗粉碎し、次いで、ボールミル等を用いて 0 . 5 ~ 5 μm 程度の粒径に微粉碎して粉末を得る。

【0 0 5 0】

次に、得られた粉末を、好ましくは磁場中にて成形して成形体を得る。この場合、磁場中の磁場強度は 1 0 k O e 以上であると好ましく、成形圧力は 1 ~ 5 t / c m² 程度であると好ましい。

【0 0 5 1】

続いて、得られた成形体を 1 0 0 0 ~ 1 2 0 0 $^{\circ}C$ で 0 . 5 ~ 5 時間程度焼結し、急冷す

る。なお、焼結雰囲気は、Ar ガス等の不活性ガス雰囲気であると好ましい。そして、好ましくは不活性ガス雰囲気中で、500～900℃にて1～5時間熱処理（時効処理）を行うことにより、図1（a）に示すような、磁石素体10が得られる。

【0052】

（非晶質化）

続いて、磁石素体10の表層を非晶質化して、図2及び図3に示す非晶質層20を形成する。

【0053】

ここで、非晶質とは、原子が不規則に配列しており特定の結晶構造、すなわち、周期的な配列構造を有さない構造である。希土類磁石100の表層が非晶質であるか多結晶質であるかは、例えば、電子線回折やX線回折法を行って、結晶格子に由来するピークが有意に観察されるか否かによって容易に判断できる。非晶質であれば結晶に由来するピークは観察されない。また、非晶質であるか多結晶質であるかは、TEM観察等によっても判断できる。

【0054】

具体的には、磁石素体10の表層に衝撃を与えることにより非晶質層20を形成できる。より具体的には、図2に示すように、磁石素体10の表層に対して、粒子群80を投射して衝突させることにより磁石素体10の表層を非晶質化して非晶質層20とすることができる。特に、球状の粒子群80を磁石素体10の表層に対して投射する、いわゆるショットピーニング法を採用すると、非晶質化の際の表層の摩耗等も少なくできて好ましい。なお、非球状の粒子である砥粒等を投射しても表層の非晶質化は可能である。

【0055】

粒子群80の粒子の材質としては、SiO₂、SiC、Al₂O₃等のセラミックや鉄等の金属が挙げられる。

【0056】

このような粒子群80の投射は、例えば、図2に示すような公知のブラスト装置71によって容易に行える。

【0057】

このブラスト装置71は、投射ノズル74と、この投射ノズル74の入口74aにエアを供給するポンプ73と、粒子群80を貯留するホッパ720と、ホッパ72の下端から排出される粒子群80を投射ノズル74の出口74bのやや手前側に導入する導入パイプ76と、を備えている。

【0058】

投射ノズル74の出口74bは磁石素体10の表面に向けられており、ポンプ73からガスが供給されると、粒子群80が導入パイプ76を介してホッパ72から引き出され、投射ノズル74の出口74bから磁石素体10に向かって投射される。投射された粒子群80は、磁石素体10の表面を打撃する。

【0059】

このようにして、非晶質層20を形成する際の磁石素体10の温度は特に限定されないが、成膜時の温度が磁石素体10の磁気特性を劣化させない程度であると好ましい。そのような観点から、温度を500℃以下に維持すると好ましく、300℃以下に維持するとより好ましい。

【0060】

このようにして、磁石素体10の表層に衝撃が多数回与えられると、これに応じて表層において微少な塑性変形が繰り返し起こる。したがって、この際の剪断や圧縮作用によって、原子の規則的構造が乱れて非晶質化し図2及び図3に示す非晶質層20が形成するものと考えられる。そして、衝撃を与えることにより非晶質化した場合は、比較的緻密な非晶質層20が形成され耐食性が一層高いものとなる。

【0061】

そして、ここでは、磁石素体10の全表層にたいしてまんべんなく粒子群80を投射す

ることにより、図4（a）及び図4（b）に示すような希土類磁石100が得られる。

【0062】

このようにして製造した本実施形態に係る希土類磁石100は、磁石素体10と、この磁石素体10の表面全体を覆う非晶質層20と、を備えている。

【0063】

ここで、本実施形態の希土類磁石100においては、耐食性の向上の観点及び十分な磁気特性の確保の観点から、その非晶質層20の膜厚を0.1～20 μ mとすると好ましく、更に生産コスト等の観点から0.3～10 μ mとすると、より好ましい。

【0064】

また、上記実施形態では、磁石素体10と非晶質層20との境界には、多結晶質と非晶質とが混在する領域を有していてもよい。

【0065】

本実施形態によれば、磁石素体10の上に非晶質層20が形成されている。非晶質構造の非晶質層20には、原子の規則的な構造がほとんど無く不規則構造である。従って、非晶質層20には、磁石素体10の多結晶質構造において主結晶相50間に介在する粒界相70のような、腐食物質が選択的に拡散しやすい部分（図3参照）がほとんど存在しない。従って、酸素等の腐食成分が非晶質層20の内部に拡散し難く、磁石素体10を酸素等の腐食成分から保護する保護層として十分に機能する。

【0066】

また、本実施形態では、磁石素体10の表層を非晶質化して非晶質層20としているので、この非晶質層20は、磁石素体10を構成する元素、例えば、希土類元素R、鉄、ホウ素を全て含む。これによって磁石素体10と非晶質層20との熱膨張率等の物性が近くなる。したがって、非晶質層20と磁石素体10との密着性が良好となり、非晶質層20にクラックが発生したり、非晶質層20が磁石素体10から剥がれたりすること等が十分に抑制される。

【0067】

また、粒子群80の衝突によって磁石素体10の表層を非晶質化しているので、非晶質層20に対して、磁石素体10を構成する元素とは異なる元素がほとんど混入しない。すなわち、磁石素体10及び非晶質層20とにおいて、磁石素体10を構成する希土類元素R、鉄、ホウ素等の元素の組成比はほぼ同一となる。こうなると磁石素体10と非晶質層20との物性が極めて近くなるのでこれらの密着性が一層高くなって好ましい。

【0068】

また、このようにして、非晶質層が剥がれにくくなると、希土類磁石からのパーティクル等のコンタミ成分の発生が極めて少なくなり好ましい。

【0069】

ここで、磁石素体10や非晶質層20中の構成元素の検出及び定量はEPMA（X線マイクロアナライザー法）、XPS（X線光電子分光法）、AES（オージェ電子分光法）若しくはEDS（エネルギー分散型蛍光X線分光法）等の公知の組成分析法を用いて確認することができる。さらに、エッチング等の公知の手法を用いて露出させた希土類磁石100中の各層を、あるいは、希土類磁石100を切断することにより現れる断面を、上記の組成分析法を用いて分析することにより、上述の各層の構成材料の組成分布を把握することができる。

【0070】

さらに、本実施形態では、非晶質層20の形成に際し、磁石素体10を加熱しなくてよいので磁石素体10が高温に曝されず、磁石素体10の磁気特性が劣化することを抑制でき、磁気特性の高い希土類磁石100を提供できる。

【0071】

このような希土類磁石は、ラインプリンター、自動車用スターター及びモーター、特殊モーター、サーボモーター、磁気記録装置用ディスク駆動、リニアアクチュエーター、ボイスコイルモーター、装置用モーター、工業用モーター、スピーカー及び核磁気共鳴診断

用の磁石として好適に使用することができる。

【0072】

(第二実施形態)

次に、本発明に係る第二実施形態の希土類磁石の製造方法及び希土類磁石200について、図5を参照しながら説明する。

【0073】

本第二実施形態に係る希土類磁石の製造方法及び希土類磁石200が第一実施形態の製造方法及び希土類磁石100と異なる点は、さらに非晶質層20の表層を化成処理することによって非晶質層20上に不動態化層30を形成した点である。

【0074】

ここで、化成処理とは、非晶質層20の表層に対して化学的な作用を及ぼして元の非晶質層20よりも耐食性が向上した不動態化層30にさせる処理であり、非晶質層20上に他の層を積層するのとは異なる。

【0075】

化成処理方法としては、例えば、非晶質層20の表層に対して、硝酸、酸素プラズマ、オゾンに接触させて不動態化膜としての緻密な酸化膜を形成させることが挙げられる。また、非晶質層20の表層に対して、リン酸亜鉛水溶液を接触させて不動態化膜としての緻密なリン酸塩皮膜を形成させることが挙げられる。また、リン酸亜鉛水溶液に代えて、ジルコニウム系処理液、マンガン系処理液、モリブデン系処理液等を用いた化成処理によっても不動態化層を形成することができる。

【0076】

このような不動態化層30による作用効果について説明する。第一実施形態の如く非晶質層20が直接大気に露出する希土類磁石100でも十分な耐食性を有するが、希土類磁石100の磁石素体10の種類、すなわち、磁石素体10の構成成分、たとえば、希土類元素の種類や濃度によっては非晶質層20自体が徐々にではあるが若干腐食する場合がある。そして、本実施形態における不動態化層30は、非晶質層20の腐食を抑制するので、希土類磁石200の耐食性をさらに向上させ、信頼性を一層向上させる。

【0077】

特に、他の層を積層(コーティング)するのとは異なり、化成処理により形成された不動態化層30は、非晶質層20との密着性が高く剥離しにくいので、耐食性が十分に維持されて寿命が長くなる。

【0078】

本実施形態の希土類磁石200においては、不動態化層30の膜厚は、耐食性の向上の観点から、0.1~20 μ mであると好ましく、更に生産コスト等の観点から不動態化層30の膜厚が1~5 μ mであるとより好ましい。

【0079】

また、十分な磁気特性の確保等の観点から、非晶質層20の膜厚が0.1~20 μ mであると好ましく、更に生産コスト等の観点から非晶質層20の膜厚が0.3~10 μ mであるとより好ましい。

【0080】

以上、本発明の希土類磁石の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。例えば、本実施形態で製造するの希土類磁石の形状は、図示したような直方体に限定されず、用途に応じた形状を有してよい。具体的に、ハードディスク装置の駆動部分若しくは自動車用モーターに用いられる場合は、円弧状切片の断面を有する柱形であってもよい。また、工業用加工機械に用いられる場合は、リング状や円板状の形状であってもよい。

【0081】

また、磁石素体10の構成材料も、希土類元素R、鉄、ホウ素を含有する系に限られず、1種以上の希土類元素とCoとを含有する系、あるいは1種以上の希土類元素とFeと窒素(N)とを含有する系などが挙げられる。具体的には、例えば、Sm-Co₅系若し

くはSm₂-Co₁₇系（数字は原子比を表す。）などのSmとCoとを含有する系、あるいは、Nd-F-B系などのNdとFeとBとを含む系などが挙げられる。

【0082】

また、上記実施形態では、磁石素体10の全面に非晶質層20を形成しているが、必要に応じて磁石素体10の表面の所望の部分のみに非晶質層20を形成しても良い。同様に第二実施形態では、磁石素体10の全面に非晶質層20を形成し、その非晶質層20の全面に不動態化層30を形成しているが、磁石素体10の表面の所望の部分に非晶質層20で被覆し、さらに、この非晶質層20の全面又は所望の部分に不動態化層を形成してもよい。

【0083】

また、上記実施形態では粒子群80により磁石素体10の表層に衝撃を与えているが、粒子群80でなくハンマー等によって磁石素体10の表層を打撃してもよい。また、バレル中に粒子等の媒体と共に磁石素体10を入れ、バレルを回転させて媒体によって磁石素体10の表層に衝撃を与える等の方法でも磁石素体10の表層を非晶質化し得る。また、磁石素体10の表層に衝撃を与える代わりに、磁石素体10の表層に、原子ビーム、分子ビーム、イオンビーム、電子線等を照射して等を照射してもよい。

【0084】

なお、原子ビーム、分子ビーム、イオンビーム等の照射により非晶質化を行った場合等には元素が外部から非晶質層20に移動し、磁石素体10と非晶質層20とにおいて、磁石素体10を構成する元素の組成比が同一でなくなる場合があるが、この場合でも組成比のずれは十分小さいものであり密着性の高さはある程度発揮される。

【0085】

また、上記第二実施形態では非晶質層20の表層を化成処理しているが、非晶質層20の表層を化成処理しないで、非晶質層20上に、樹脂や他の金属層等を積層してもよい。この場合でも、従来の如き緻密な膜を形成する必要はなく、簡便な方法を用いて低コストで形成可能である。

【0086】

また、上記希土類磁石においては、非晶質層を、例えば、磁石素体10の材料等を含むターゲットを用いたスパッタリング等によって形成することも可能である。

【実施例】

【0087】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0088】

（実施例1）

まず、粉末冶金法によって作製した14Nd-1Dy-7B-78Fe（数字は原子比を表す。）の組成をもつ直方体の焼結体を磁石素体として用意し、この磁石素体に対してSiO₂の球状粒子群を投射し、表層全面を非晶質層とした。ここで粒子の吹付圧力は0.4MPa（約4kgf/cm²）とし、30秒間、合計0.5kgの粒子を投射した。このようにして実施例1の希土類磁石を得た。

【0089】

得られた希土類磁石の断面をTEMで観察したところ、表層は、磁石素体の多結晶質とは対照的な、非晶質の非晶質層となっていることが確認された。この非晶質層の厚みは2μmであった。

【0090】

（実施例2～4）

実施例1と同様にして得た希土類磁石の非晶質層の表層に対して、さらに、化成処理を行うことにより不動態化層を形成し、実施例2～4の希土類磁石を得た。

【0091】

実施例2では、H₃PO₄：12.5g/L、ZnO；：1.3g/L、NaNO₃：

3. 0 g/L、 NaNO_2 : 0. 1 g/Lとし、pHをNaOHで2. 8に調整したリン酸亜鉛水溶液に希土類磁石の非晶質層を65℃で2分間浸漬して化成処理を行った。

【0092】

実施例3では、濃度3%の硝酸に希土類磁石の非晶質層を2分間浸漬して化成処理を行った。

【0093】

実施例4では、放電時圧力2Pa、投入電力250Wの高周波(13. 56MHz)励起による酸素プラズマに希土類磁石の非晶質層を5分間暴露して化成処理を行った。

【0094】

(比較例1)

非晶質層のない磁石素体に対して、酸素分圧が1 Torrであるアルゴン雰囲気において熱処理温度600℃で20分間表面酸化処理し、磁石素体の表層を保護層としての磁石素体材料の低級酸化物層とした。

【0095】

(比較例2)

非晶質層のない磁石素体の表面に対して、20μm程度のエポキシ樹脂製の保護層を積層して保護層とした。

【0096】

(比較例3)

非晶質層のない磁石素体の表層に対して、実施例2のリン酸亜鉛水溶液によって化成処理を施して不動態化層を形成した。

【0097】

耐食性及び磁気特性を調べるために、実施例1～4、比較例1～3の希土類磁石に以下のような評価実験を行った。

【0098】

得られた希土類磁石について、水蒸気雰囲気、120℃、2気圧において24時間の加湿高温試験(PTC試験)を行った。

【0099】

実施例1～4で得られた希土類磁石については、PTC試験前後での重量減少は見られなかった。また、PTC試験後の希土類磁石を目視で観察したところ、希土類磁石の保護層としての非晶質層や不動態化層にピンホール、クラック等の欠陥は生じていないことが確認された。さらに、PTC試験前後でのフラックスロス率は0. 24%の測定誤差範囲に止まっていた。また、PTC試験後の希土類磁石の残留磁束密度は398mT以上であった。

【0100】

一方、比較例1～3で得られた希土類磁石については、0. 3%以上の重量減少が認められた。また、PTC試験後の希土類磁石を目視で観察したところ、表面に粉体が多量発生しているのが観測された。また、PTC試験前後でのフラックスロス率は8. 4%以上と大きな値であった。さらに、PTC試験後の希土類磁石の残留磁束密度は353mT以下であった。

【図面の簡単な説明】

【0101】

【図1】図1(a)は、第1の実施形態に係る製造方法を示す模式断面図、図2(b)は図1(a)の磁石素体10の表層Ib部の拡大図である。

【図2】図2は、第1の実施形態の製造方法を示す図1(a)に続く模式図である。

【図3】図3は、図2のIII部の拡大断面図である。

【図4】図4(a)は、第1の実施形態に係る希土類磁石を示す斜視図、図4(b)は、図4(a)のIVb-IVb矢視図である。

【図5】本発明の第2の実施形態の希土類磁石を示す概略断面図である。

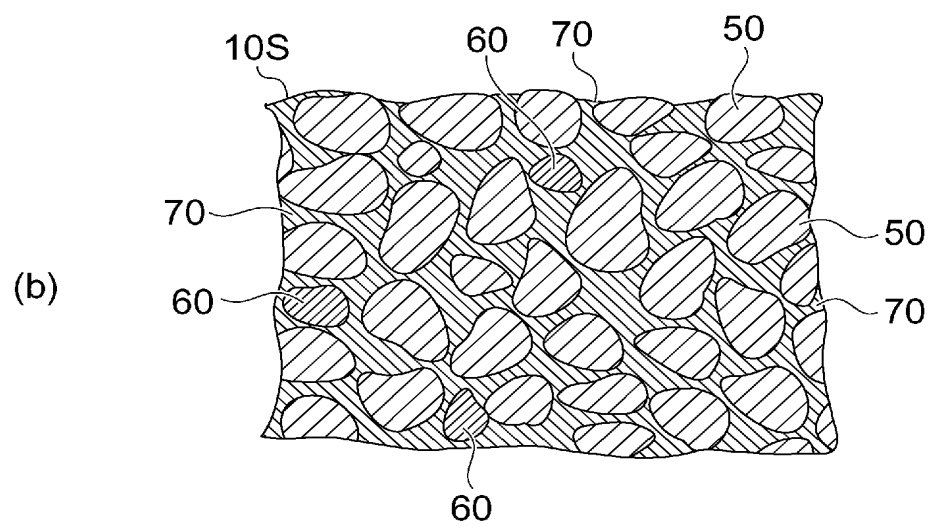
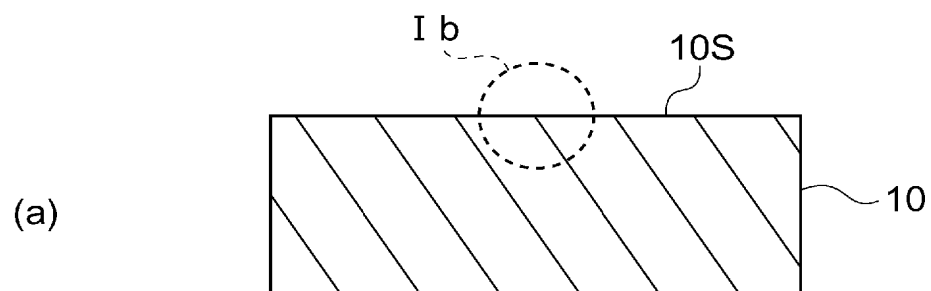
【図6】実施例1～4及び比較例1～3の希土類磁石のPTC試験結果を示す表であ

る。

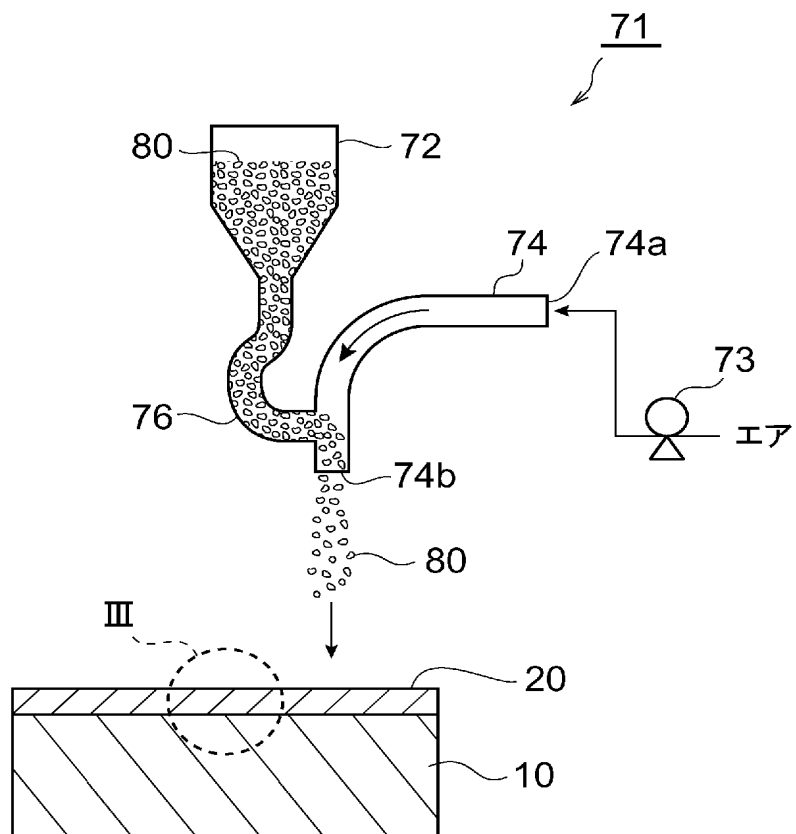
【符号の説明】

【 0 1 0 2 】

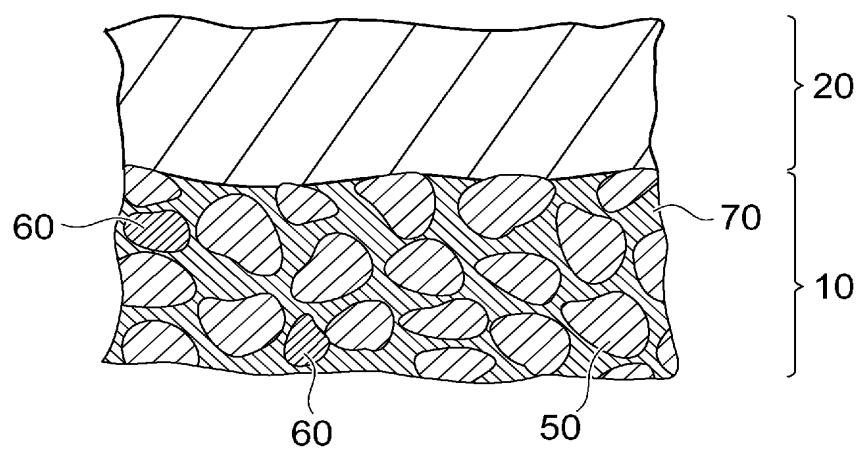
1 0 … 磁石素体、2 0 … 非晶質層、3 0 … 不動態化層、8 0 … 粒子群、1 0 0 , 2 0 0
… 希土類磁石。



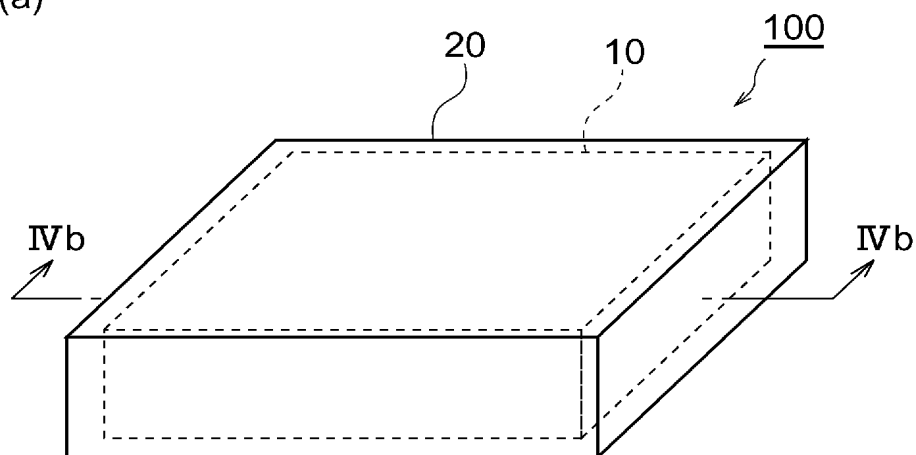
【図 2】



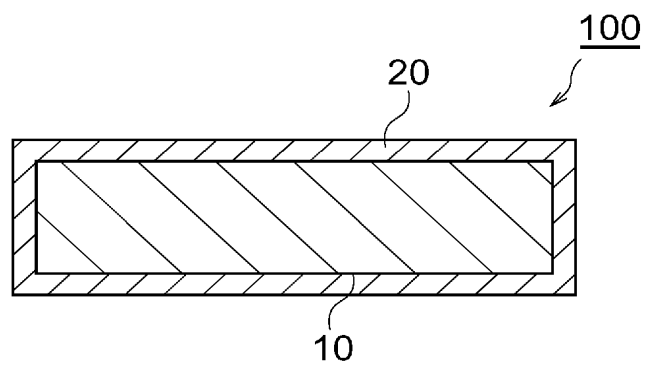
【図 3】



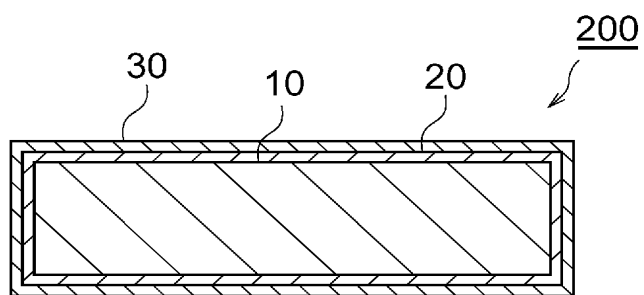
(a)



(b)



【図 5】



	保護層の形成方法	PCT試験 重量減少 (%)	PCT試験 Flux loss (%)	残留磁束 密度 (mT)
実施例 1	非晶質化	0.04	誤差範囲	412
実施例 2	非晶質化 + 化成処理 (リン酸亜鉛水溶液)	測定限界以下	誤差範囲	402
実施例 3	非晶質化 + 化成処理 (硝酸)	0.01	誤差範囲	408
実施例 4	非晶質化 + 化成処理 (酸素プラズマ)	測定限界以下	誤差範囲	398
比較例 1	熱処理による酸化	0.36	8.4	345
比較例 2	樹脂を積層	0.58	10.5	353
比較例 3	化成処理	0.41	9.1	348

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 十分に優れた磁気特性を有し、かつ、耐食性が十分に優れた希土類磁石の製造方法及び希土類磁石を提供する。

【解決手段】 本発明に係る希土類磁石の製造方法では、希土類元素を含みかつ多結晶質の磁石素体 10 を用意し、この磁石素体 10 の表層を非晶質化する非晶質化工程を備える。

【選択図】 図 4

出願人履歴

0 0 0 0 0 3 0 6 7

20030627

名称変更

5 0 0 5 4 0 1 8 7

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

T D K 株式会社